

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09165262 A**

(43) Date of publication of application: **24.06.97**

(51) Int. Cl

**C04B 35/495**

**H01L 41/187**

(21) Application number: **07330612**

(22) Date of filing: **19.12.95**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **TAKAHASHI KEIICHI  
NISHIDA MASAMITSU  
KAWASHIMA SHUNICHIRO**

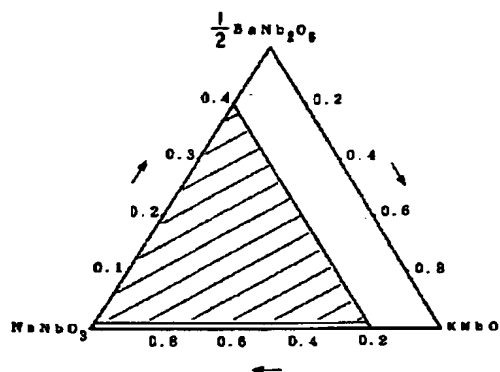
**(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a piezoelectric porcelain composition giving stabilized piezoelectric properties as a piezo-resonator and a vibrator material by developing a piezoelectric ceramic having a large frequency constant.

**SOLUTION:** This piezoelectric porcelain composition is represented by the formula  $x\text{Na}(\text{Nb}_{1-a}\text{Ta}_a)\text{O}_3 - y\text{K}(\text{Nb}_{1-a}\text{Ta}_a)\text{O}_3 - z\text{M}(\text{Nb}_{1-a}\text{Ta}_a)_2\text{O}_3$  (M is at least one of alkaline earth metal where  $x+y+2z=1$ ) and a, b, x and y in the formula are defined in the following ranges:  $0.02a \leq 0.5$ ;  $0.22x \leq 0.98$ ,  $0.02y \leq 0.78$ ;  $0.012z \leq 0.4$ . At least one of compounds containing first row transition metal may be added to the composition so that its content becomes 0.01-1.8wt.%. The piezoelectric ceramics obtained from the objective composition has a large frequency constant, a large mechanical quality factor and a good electromechanical coupling factor.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-165262

(43)公開日 平成9年(1997)6月24日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C04B 35/495			C04B 35/00	J
H01L 41/187			H01L 41/18	101B

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-330612

(22)出願日 平成7年(1995)12月19日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 高橋 慶一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 西田 正光

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 河島 俊一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

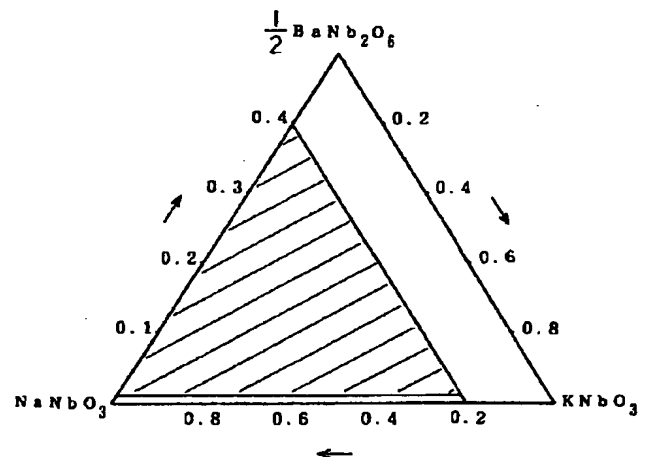
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 圧電体磁器組成物

(57)【要約】

【課題】周波数定数の大きい圧電セラミックスを開発することによって、高周波特性に優れた圧電共振子及び発振子材料として、安定して圧電特性が得られる圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】一般式： $x\text{Na}(\text{Nb}_{1-a}\text{Ta}_a)\text{O}_3 - y\text{K}(\text{Nb}_{1-a}\text{Ta}_a)\text{O}_3 - z\text{M}(\text{Nb}_{1-a}\text{Ta}_a)_2\text{O}_6$  (但し、Mは少なくとも1種のアルカリ土類金属、かつ  $x+y+2\cdot z=1$ ) で表される圧電磁器組成物であって、前記一般式中のa、b、x及びyを  $0\leq a\leq 0.5$ 、 $0.2\leq x\leq 0.98$ 、 $0.0\leq y\leq 0.78$ 、 $0.01\leq z\leq 0.4$  の範囲とする。圧電磁器組成物に対して第一遷移金属を含む化合物の少なくとも1種を含有率0.01~1.8重量%になるように添加してもよい。本発明の圧電磁器組成物から得られる圧電セラミックスは周波数定数が大きく、機械的品質係数が大きく、電気機械結合係数も良好である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式を一般式： $xNa(Nb_{1-a}Ta_a)O_3-yK(Nb_{1-a}Ta_a)O_3-zM(Nb_{1-a}Ta_a)_2O_6$ （但し、Mは少なくとも1種のアルカリ土類金属、かつ $x+y+2 \cdot z=1$ ）で表現するとき、前記一般式中のa、x、yおよびzがそれぞれ、

$$0.0 \leq a \leq 0.5$$

$$0.2 \leq x \leq 0.98$$

$$0.0 \leq y \leq 0.78$$

$$0.01 \leq z \leq 0.4$$

の範囲にあることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】 組成式を一般式： $xNaNbO_3-yKNbO_3-zBaNb_2O_6-wSrNb_2O_6$ （但し、 $x+y+2 \cdot z+2 \cdot w=1$ かつ $z+w \leq 0.4$ ）で表現するとき、前記一般式中のx、y、zおよびwがそれぞれ

$$0.2 \leq x \leq 0.98$$

$$0.0 \leq y \leq 0.78$$

$$0.01 \leq z \leq 0.4$$

$$0.01 \leq w \leq 0.4$$

の範囲にあることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項3】 第一遷移金属を含む化合物の少なくとも1種を含有率0.01重量%～1.8重量%の範囲で含有した請求項1または2に記載の圧電磁器組成物。

【請求項4】 第一遷移金属を含む化合物が $V_2O_5$ である請求項3に記載の圧電磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、圧電セラミックス素子、特に、圧電共振子及び発振子材料となる圧電体磁器組成物に関するもので、詳しくは(Na,K)NbO<sub>3</sub>を含む圧電体磁器組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より圧電体共振子材料としてPbTiO<sub>3</sub>を主成分とするいわゆるPT系セラミックス、Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub>を主成分とするいわゆるPZT系セラミックス、例えばPb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>、Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>等をそれらに固溶する多成分系圧電材料等が使われてきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、一般の圧電材料は比誘電率が大きく、高周波領域においてはインピーダンス整合がとりにくく、高周波共振子や発振子などの高周波用圧電素子には適当でないという問題点がある。PZT系セラミックス等では厚み縦振動モードと面積振動モードの電気機械結合係数がほぼ同等の値であるので、厚み縦振動モードを用いて構成される高周波素子において、面積振動モードのスプリアスが発生しやすい等の欠点を有する。またPbTiO<sub>3</sub>を主成分とするセラミックスではPbTiO<sub>3</sub>の誘電率が約200程度と低いため、高周波帯におけるインピーダンス整合が取り易く、更に面積振動モ

ードの結合係数が高周波圧電素子に用いる厚み縦振動モードの結合係数と比較して極めて小さく、面積振動モードのスプリアスが発生しにくい。しかし、PbTiO<sub>3</sub>はその結晶異方性が大きいので、焼結が困難であり、圧電セラミックス中に空孔が発生し易く圧電特性上のばらつきが大きい。また、分極処理を150℃で5～10kV/mmという厳しい条件で行う必要があり、絶縁破壊を起こし易いという製造上の欠点を有していた。その他、従来の圧電磁器組成物では上述の異種モードの結合によるスプリアスも多く、圧電特性に悪影響を及ぼしていた。

【0004】また、PZT等の鉛系の圧電材料では、その周波数定数は2000Hz・m程度であり、例えば、10MHzの共振周波数を持つ素子を得ようとする、厚み振動を利用する場合、その厚みを0.2mm程度にまで薄くする必要があり、加工が困難になるという問題がある。よって、高周波特性の特性の優れた圧電共振子及び発振子材料を製造するために周波数定数の大きい圧電セラミックスを開発することが必要である。

【0005】本発明はこの問題点を解決するもので、高周波用圧電材料として、安定して圧電特性が得られると共に製造が容易な圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の第一の圧電磁器組成物は、組成式を一般式： $xNaNbO_3-yKNbO_3-zBaNb_2O_6-wSrNb_2O_6$ （但し、Mは少なくとも1種のアルカリ土類金属、かつ $x+y+2 \cdot z=1$ ）で表現するとき、前記一般式中のa、x、yおよびzがそれぞれ、 $0.0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.78$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.4$ の範囲にあることを特徴とする。ここでMはアルカリ土類金属のうちの少なくとも1種、またはその一部を一種以上の他のアルカリ土類金属で置換したものである。

【0007】次に本発明の第二の圧電磁器組成物は、組成式を一般式： $xNaNbO_3-yKNbO_3-zBaNb_2O_6-wSrNb_2O_6$ （但し、 $x+y+2 \cdot z+2 \cdot w=1$ かつ $z+w \leq 0.4$ ）で表現するとき、前記一般式中のx、y、zおよびwがそれぞれ、 $0.2 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.78$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq w \leq 0.4$ の範囲にあることを特徴とする。

【0008】前記構成においては、圧電磁器組成物が第一遷移金属を含む化合物の少なくとも1種を含有率0.01～1.8重量%の範囲で含有することが好ましい。ここで第一遷移金属とは<sub>21</sub>Sc～<sub>29</sub>Cuまでの元素をいう。前記構成においては、第一遷移金属を含む化合物が $V_2O_5$ であることが好ましい。

## 【0009】

【発明の実施の形態】前記本発明の第一の圧電磁器組成

物によれば、組成式を一般式： $x\text{Na}(\text{Nb}_{1-a}\text{Ta}_a)\text{O}_3 - y\text{K}(\text{Nb}_{1-a}\text{Ta}_a)\text{O}_3 - z\text{M}(\text{Nb}_{1-a}\text{Ta}_a)_2\text{O}_6$ （但し、Mは少なくとも1種のアルカリ土類金属、かつ $x+y+2\cdot z=1$ ）で表現するとき、前記一般式中の $a$ 、 $x$ 、 $y$ および $z$ がそれぞれ、 $0.0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.78$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.4$ の範囲にあることにより、周波数定数の大きい圧電セラミックス、中でも環境上の問題を生じるおそれのない圧電体磁器組成物である $\text{NaNbO}_3$ 系圧電セラミックスを主成分として機械的品質係数が大きい新規な圧電磁器組成物を実現でき、高周波用の圧電共振子及び発振子用材料を容易に製造することが可能となる。

【0010】次に本発明の第二の圧電磁器組成物によれば、組成式を一般式： $x\text{NaNbO}_3 - y\text{KNbO}_3 - z\text{BaNb}_2\text{O}_6 - w\text{SrNb}_2\text{O}_6$ （但し、 $x+y+2\cdot z+2\cdot w=1$ かつ $z+w \leq 0.4$ ）で表現するとき、前記一般式中の $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $w$ がそれぞれ、 $0.2 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.78$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq w \leq 0.4$ の範囲にあることにより、周波数定数の大きい圧電セラミックス、中でも環境上の問題を生じるおそれのない圧電体磁器組成物である $\text{NaNbO}_3$ 系圧電セラミックスを主成分として機械的品質係数が大きい新規な圧電磁器組成物を実現でき、高周波用の圧電共振子及び発振子用材料を容易に製造することが可能となる。

【0011】また圧電磁器組成物が第一遷移金属を含む化合物の少なくとも1種を含有率 $0.01 \sim 1.8$ 重量%の範囲で含有するという本発明の好ましい例によれば、圧電体磁器の焼結性および圧電性の改善がみられ、高周波用圧電素子として高い機械的品質係数が得られ

\*る。また第一遷移金属を含む化合物が $\text{V}_2\text{O}_5$ であるという本発明の好ましい例によれば、緻密で圧電性に優れた圧電体磁器が得られ、高周波用圧電素子にふさわしい材料が得られる。

#### 【0012】

【実施例】以下実施例を用いて本発明を具体的に説明する。本実施例の圧電磁器組成物は、出発原料として $\text{NaCO}_3$ 、 $\text{KCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、および $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を用いて最終的に得られる圧電セラミックスが例えば表1～3に示す所定の配合比となるように秤量し、これらをボールミルで均一になるように十分混合した。次に、 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ で2時間仮焼し、形成された化合物を再びボールミルで粉碎し、ポリビニルアルコール（PVA）等のバインダーを用いて造粒した。この粉末を70MPaの圧力で直径13mmの円板に一軸プレス成形し、 $1050 \sim 1200^\circ\text{C}$ で4時間焼成した。この円板試料を0.3mmの厚さに研磨した後、 $Ag$ を $700^\circ\text{C}$ で焼き付けて電極付けを行い、その後 $150^\circ\text{C}$ のシリコン油中において $2 \sim 5\text{KV/mm}$ の電界を印加して30分間、分極処理を行い、圧電セラミックスを得た。 $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ 等を組み合わせた実施例である実施例1～34の組成を、その圧電特性のデータとともに表1～2に示す。実施例35はNbの一部をTaで置換した例であり、かつBaの一部をCaで置き換えた例である。その組成と圧電特性のデータを表3に示す。 $\epsilon_r$ は比誘電率、 $k_p$ は円板径方向広がりモードの結合係数、 $k_t$ は厚み縦振動モードの結合係数である。 $Q_m$ は機械的品質係数である。 $N_p$ は径方向の広がりモードの周波数定数である。

#### 【0013】

【表1】

	組 成						圧電特性				
	$\text{NaNbO}_3$ x (モル比)	$\text{KNbO}_3$ y (モル比)	$\text{BaNb}_2\text{O}_6$ z (モル比)	$\text{SrNb}_2\text{O}_6$ w (モル比)	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ (重量%)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (重量%)	$\epsilon_r$	$k_p$ (%)	$Q_m$	$k_t$ (%)	$N_p$ (Hz·m)
実施例1	0.90	0.0	0.0	0.05	0.0	0.5	455	8	260	17	3290
実施例2	0.95	0.0	0.025	0.0	0.0	0.5	202	17	160	44	3443
実施例3	0.90	0.0	0.05	0.0	0.0	0.5	206	16	145	56	3281
実施例4	0.85	0.0	0.075	0.0	0.0	0.5	321	13	220	30	3464
実施例5	0.95	0.0	0.0175	0.0075	0.0	0.5	188	19	108	34	3397
実施例6	0.90	0.0	0.035	0.015	0.0	0.5	192	18	143	44	3354
実施例7	0.85	0.0	0.0525	0.0225	0.0	0.5	304	16	154	48	3421
実施例8	0.95	0.0	0.0075	0.0175	0.0	0.5	392	14	108	26	3275
実施例9	0.90	0.0	0.015	0.035	0.0	0.5	220	14	197	42	3364
実施例10	0.85	0.0	0.0225	0.0525	0.0	0.5	208	17	180	48	3427
実施例11	0.475	0.475	0.025	0.0	0.0	0.0	588	26	43	63	3080
実施例12	0.475	0.475	0.02	0.005	0.0	0.0	507	22	56	36	3130
実施例13	0.45	0.45	0.05	0.0	0.0	0.0	498	27	60	47	3218
実施例14	0.45	0.45	0.04	0.01	0.0	0.0	527	25	63	45	3249
実施例15	0.475	0.475	0.025	0.0	0.5	0.0	634	18	106	42	3301
実施例16	0.475	0.475	0.02	0.005	0.5	0.0	609	18	120	42	3422
実施例17	0.45	0.45	0.05	0.0	0.5	0.0	894	17	113	45	3312

【0014】

\* \* 【表2】

	組 成						圧電特性				
	NaNbO <sub>3</sub> x (モル比)	KNbO <sub>3</sub> y (モル比)	BaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> z (モル比)	SrNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> w (モル比)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (重量%)	ε <sub>r</sub>	k <sub>p</sub> (%)	Q <sub>m</sub>	k <sub>t</sub> (%)	N <sub>p</sub> (Hz·m)
実施例18	0.45	0.45	0.05	0.0	0.5	0.5	892	14	126	23	3318
実施例19	0.45	0.45	0.04	0.01	0.5	0.0	740	19	115	46	3443
実施例20	0.90	0.0	0.05	0.0	0.5	0.5	161	14	193	34	3208
実施例21	0.675	0.225	0.05	0.0	0.5	0.5	599	20	76	33	3491
実施例22	0.225	0.675	0.05	0.0	0.5	0.5	693	12	209	30	3327
実施例23	0.90	0.0	0.04	0.01	0.5	0.0	96	10	364	49	2675
実施例24	0.675	0.225	0.04	0.01	0.5	0.0	385	21	129	30	3473
実施例25	0.225	0.675	0.04	0.01	0.5	0.0	816	9	330	26	3130
実施例26	0.80	0.0	0.04	0.01	0.5	0.0	411	12	281	36	3558
実施例27	0.70	0.0	0.08	0.02	0.5	0.0	603	9	448	8	3497
実施例28	0.50	0.0	0.12	0.03	0.5	0.0	1057	7	663	13	3501
実施例29	0.81	0.09	0.04	0.01	0.5	0.0	141	13	175	45	3252
実施例30	0.72	0.08	0.08	0.02	0.5	0.0	422	12	275	33	3520
実施例31	0.63	0.07	0.12	0.03	0.5	0.0	482	10	373	10	3511
実施例32	0.60	0.20	0.08	0.02	0.5	0.0	624	10	329	26	3487
実施例33	0.20	0.60	0.08	0.02	0.01	0.01	214	26	90	32	3031
実施例34	0.20	0.60	0.08	0.02	1.8	0.0	206	14	85	29	3048

【0015】

※ ※ 【表3】

	組 成						圧電特性				
	NaNbO <sub>3</sub> x (モル比)	KTaO <sub>3</sub> y (モル比)	BaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> z <sub>1</sub> (モル比)	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> z <sub>2</sub> (モル比)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (重量%)	ε <sub>r</sub>	k <sub>p</sub> (%)	Q <sub>m</sub>	k <sub>t</sub> (%)	N <sub>p</sub> (Hz·m)
実施例35	0.45	0.45	0.04	0.01	0.5	0.5	235	35	69	40	3387

【0016】 尚、特性比較のために従来の技術による本 ★成の例である。

実施例の組成範囲外の例を比較例1～6として表4に示 30 【0017】

す。比較例1～6はBaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>等を含っていない組★ 【表4】

	組 成			圧電特性				
	NaNbO <sub>3</sub> x (モル比)	KNbO <sub>3</sub> y (モル比)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	ε <sub>r</sub>	k <sub>p</sub> (%)	Q <sub>m</sub>	k <sub>t</sub> (%)	N <sub>p</sub> (Hz·m)
比較例1	0.5	0.5	0	150	34	7	36	3296
比較例2	0.5	0.5	0.5	280	20	60	38	3291
比較例3	0.5	0.5	1.0	270	30	16	53	3191
比較例4	0.6	0.4	1.0	224	38	70	49	3425
比較例5	0.4	0.6	1.0	383	36	30	45	3323
比較例6	0.6	0.4	1.5	303	35	55	45	3283

【0018】 表1～3から明らかなように、実施例1～35の圧磁器組成物を用いれば、周波数定数および機械的品質係数が大きく、電気機械結合係数も良好である。本実施例の組成物の例えば実施例2～4、11、1

3、21および22のNaNbO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>およびBaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>のみの組成を図1の3元組成図に示した場合、斜線で囲んだ領域内で良い結果が得られた。同様に、本実施例の組成物の例えば実施例16、19、23

～32の $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ および $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ のみの組成を図2に示した場合、斜線で囲んだ領域内で良い結果が得られた。従って高周波用の圧電共振子及び発振子用材料を容易に製造することができる。一方、比較例では機械的品質係数が十分でない。

【0019】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明による圧電磁器組成物によれば、周波数定数が大きく、機械的品質係

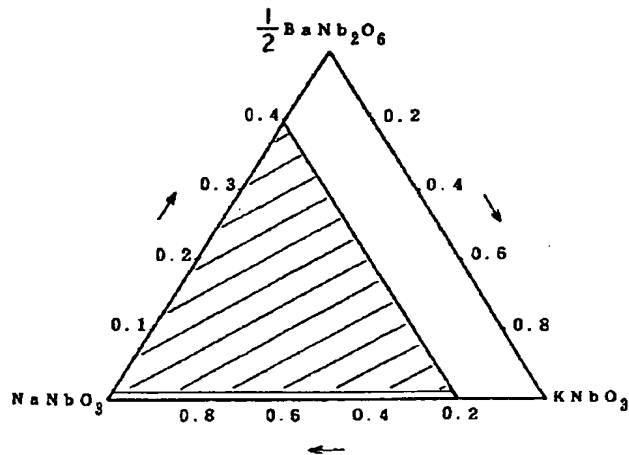
数が大きく、電気機械結合係数も良好であるので、高周波用圧電材料として適しており、高周波用共振子及び発振子用の材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の圧電磁器組成物の実施例の組成比率を示す3元組成図。

【図2】 本発明の圧電磁器組成物の実施例の組成比率を示す3元組成図。

【図1】



【図2】

